

土壤中芳烃化合物水解吸和热解吸比较研究

张闻, 张瑜, 孙红文*

(南开大学环境科学与工程学院 环境污染过程与基准教育部重点实验室 天津 300071)

摘要: 为开发一种表征土壤中有机污染物流动性和生物有效性的新型方法, 建立了一套热解吸装置, 并对甲苯和芘在3种土壤中的水解吸和热解吸进行了比较研究. 2种解吸行为均呈现二元模式, 表明吸附态芳烃化合物在土壤中处于不同的结合状态. 用两室一级动力学模型和指数衰减平衡方程对甲苯和芘的水、热解吸行为进行分析, 分别得到水解吸易解吸部分所占百分数 F_{rap} 和水、热解吸速率常数 b_w 、 b_t 等参数. 甲苯在1、2、3号土中的 F_{rap} 分别是27.9%、12.5%、16.0%; 芘的分别是2.4%、22.0%、19.1%. 甲苯3种土中的 b_w 的值分别是0.241、0.018、0.038, 芘的分别是0.008、0.013、0.012. F_{rap} 与 b_w 呈正相关(甲苯: $R^2 = 0.982$; 芘: $R^2 = 0.991$). 250℃时, 甲苯在3种土中的 b_t 的值分别是0.167、0.064、0.141; 芘的分别是0.036、0.062、0.047. 400℃时, 甲苯的 b_t 值分别是0.429、0.084、0.398, 芘的分别是0.066、0.162、0.153. b_w 与 b_t 有一定的相关性(250℃: $R^2 = 0.985$; 400℃: $R^2 = 1.848$), 且 F_{rap} 与 b_t 有正相关关系. 由于水解吸所得的 F_{rap} 可被用于表征生物可利用性, 因此可以通过热解吸技术预测污染物在土壤中的生物可利用性.

关键词: 水解吸; 热解吸; 甲苯; 芘; 生物可利用性; 结合状态

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 0250-3301(2010)01-0192-07

Comparative Study on Water Desorption and Thermal Desorption of Aromatic Hydrocarbons in Soils

ZHANG Wen, ZHANG Yu, SUN Hong-wen

(Key Laboratory of Pollution Process and Environmental Criteria of Ministry of Education, College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract: In order to develop a new method to study the mobility and bioavailability of organic contaminants in soils, a set of thermal desorption device was established. Water desorption and thermal desorption of toluene and pyrene in three types of soils were investigated. The two desorption occurred as bi-phase, which indicates that the combination states of the aromatic hydrocarbons in soils are different. The desorption was described by the first-order two compartment model and an exponential decay equation. Parameters, such as fast desorption fraction F_{rap} , water and thermal desorption rate constants, b_w and b_t were derived. For toluene, values of F_{rap} in three soils were 27.9%, 12.5%, 16.0%, respectively, and 2.4%, 22.0%, and 19.1% for pyrene. Values of b_w were 0.241, 0.018, 0.038 for toluene and 0.008, 0.013, 0.012 for pyrene. There is a significantly positive correlation relationship between F_{rap} and b_w (toluene: $R^2 = 0.982$; pyrene: $R^2 = 0.991$). At 250℃, values of b_t in three soils were 0.167, 0.064, 0.141 for toluene, and 0.036, 0.062, 0.047 for pyrene. At 400℃, the corresponding values were 0.429, 0.084, 0.398 for toluene and 0.066, 0.162, 0.153 for pyrene. Meanwhile, the water b_w shows a good correlation with b_t at selected temperatures (250℃: $R^2 = 0.985$; 400℃: $R^2 = 0.848$). Moreover, F_{rap} is positively correlated with b_t . As F_{rap} has been used to predict bioavailability, thermal desorption can therefore be used to predict bioavailability.

Key words: water desorption; thermal desorption; toluene; pyrene; bioavailability; combination state

吸附解吸是有机污染物进入土壤环境经历的最为重要的物理化学过程. 由于土壤的高度不均一性, 有机污染物一旦被土壤吸附, 其存在状态发生分化, 迁移活性、生物可利用性以及化学反应活性都随之变化, 最终影响其生态风险. 因此, 研究及表征污染物在土壤中的结合状态和生物可利用性对正确评价污染物的环境风险及深入认识有机污染物与土壤的相互作用机制至关重要^[1~4].

随着对土壤中有机污染物结合状态及生物有效性研究的深入, 已经开发出来一些快速表征土壤中有机污染物生物有效性的物理化学方法, 如控制条

件的超临界流体萃取(SFE)^[5,6]、被动膜采样技术(SPMD)^[7,8]、Tenax辅助解吸和固相萃取技术(SPE)^[9,10]等. 热解吸可以通过改变温度或处理时间, 提供不同的能量, 将处于不同结合状态的有机污染物释放出来, 能够揭示存在于土壤中有有机污染物的结合状态及其生物可利用性, 可以作为一种很有

收稿日期: 2009-02-18; 修订日期: 2009-08-14

基金项目: 国家自然科学基金项目(20737002); 国家重点基础研究发展规划(973)项目(2004CB418504)

作者简介: 张闻(1983~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为环境化学及土壤地下水污染修复, E-mail: zw-sunshine@163.com

* 通讯联系人, E-mail: sunhongwen@nankai.edu.cn

前景的研究污染物结合状态的手段^[11]. 目前,热解吸主要应用于石油污染土壤的修复^[12],汞污染的修复^[13],空气中有機污染物的检测^[14]以及土壤或沉积物中多环芳烃的检测^[15]等.

本实验组装了一套热解吸装置,研究了 2 种典型芳烃化合物,甲苯和芘在 3 种不同土壤中的热解吸行为,并与水解吸行为相对比,旨在为污染物的结合状态和生物有效性研究提供一种新技术.

表 1 测试土壤的物理化学性质
Table 1 Physico-chemical characteristics of the tested soils

编号	有机质/%	DOC ¹⁾ /mg·L ⁻¹	pH	机械组成/%			
				砂粒	粉粒	粘粒	土壤质地
1	18.9	48.3±0.4	7.0	48.6	35.4	16.0	壤质土
2	4.1	10.8±0.4	7.6	66.0	22.4	11.6	砂质土
3	3.5	17.3±0.6	5.4	39.3	24.2	36.5	粘质土

1)DOC 指溶解性有机碳,测定方法:取 4 g 土,加入 50 mL 去离子水,100 r·min⁻¹下振荡 12 h,TOC 仪(TOC-V CSH,SHIMADZU)测定上清液有机碳含量

甲苯:色谱纯,廊坊兴科化工有限公司;芘:98%,分析纯,Acros Organics,New Jersey;Tenax:北京康林科技公司.

1.3 土壤中甲苯和芘的水解吸动力学

向一系列离心管中加入 2 g 土和 12 mL 含有 4 mg·L⁻¹ 甲苯的电解质溶液(5 mmol·L⁻¹ CaCl₂ 和 200 mg·L⁻¹ NaNO₃ 的混合溶液),加盖密封,置于振荡器上以 120 r·min⁻¹ 的速度,在 30℃±1℃ 恒温避光条件下振荡 2 d,使吸附达平衡.取出离心管,在 3 000 r·min⁻¹ 的速度下离心 10 min,取出 7 mL 上清液,再补充等体积电解质溶液,继续振荡,启动解吸.分别在 2 h、6 h、12 h、1 d、2 d、5 d、8 d 取出离心管,在 3 000 r·min⁻¹ 的速度下离心 10 min,上清液过 0.45 μm 水相滤膜去除颗粒物后,利用 HPLC(Waters)测定水相中甲苯浓度(标准溶液也过膜后测定以校正样品过膜的溶质损失).根据质量平衡,采用差减法得到土壤吸附甲苯的浓度.

芘的吸附实验采用 1 g 土,加 10 mL 电解质溶液,芘的初始浓度为 4 mg·L⁻¹(1 号土壤为 10 mg·L⁻¹),其它步骤同上.由于芘的水溶解度很低,所以芘的解吸实验采用 Tenax 辅助解吸方法.向达到吸附平衡的体系中加入 Tenax 0.2 g,启动解吸,分别在 2 h、4 h、7 h、12 h、1 d、4 d、8 d 将离心管在 3000 r·min⁻¹ 的速度下离心 10 min,用药匙将 Tenax 取出,转移到干净的具塞试管中,吸附了芘的 Tenax 用 10 mL 丙酮/己烷(体积比 1:1)连续振荡提取 2 次,每次提取 24 h,提取液合并后,用微弱的氮气流

1 材料与方法

1.1 实验土壤

实验所用的 3 种土壤分别采自长白山花园(1 号)、天津南开区公园(2 号)、京杭运河河堤(3 号).采集到的土壤去除碎石、败叶等杂物,经自然风干、研碎,过 10 目筛,储存储备用.理化性质如表 1.

1.2 实验试剂

吹干,用乙腈定容,利用 HPLC 分析芘含量.实验表明,Tenax 对吸附芘的回收率在 98% 以上,利用 Tenax 对芘的吸附量就可以确定一定时间内土壤吸附态芘向水相的解吸量,从而得到芘的解吸曲线^[16].

1.4 土壤中甲苯和芘的热解吸动力学

采用干法加标,配置一定浓度的甲苯储备液,分多次(每次 50 或 100 μL)将储备液均匀地加入到土壤中,将土壤样品振动混匀后,在通风橱中避光放置过夜,使有机溶剂挥发.甲苯的初始染毒浓度分别是:1 号土壤(600±5.6)mg·kg⁻¹、2 号土壤(400±4.3)mg·kg⁻¹和 3 号土壤(400±5.7)mg·kg⁻¹.

本研究采用 TP-2030 型热解吸仪(北京北分天普仪器技术有限公司)称取 10 g(1 号土壤 5 g)染好毒的土样放入解吸炉中解吸,以纯氮作载气,流速为 1 mL·min⁻¹,解吸出来的物质由置于低温冷阱(温度设为 5℃^[17],BLJ1-05,天津中环电子致冷技术应用所)中的收集管中的 Tenax(1.145 g)吸收.设定解吸温度 250℃和 400℃,分别研究甲苯在 3 种土壤热解吸动力学,取样时间分别是 5、10、30、60、120、240、300 min.尾气通过 2 个串联的孟氏洗瓶净化排到室外.Tenax 从收集管中取出加入 50 mL 丙酮,加盖密封,放入摇床,在 30℃以 120 r·min⁻¹ 的速度提取 24 h,提取液中甲苯浓度利用 GC(Agilent GC 6890)测定.

3 种土壤的芘的初始染毒浓度依次是(200±3.8)、(100±5.2)和(100±2.6)mg·kg⁻¹.解吸时间

分别是 15、30、60、120、180、240、300 min. 其他实验步骤同甲苯.

使用该热解吸装置,对于甲苯纯样品,平均回收率为 97.7%,最大偏差在 $\pm 4.6\%$ 以内,对于苳的土壤样品,解吸前后目标化合物的质量平衡,在 88.0% 以上.

1.5 分析方法

水溶液中的甲苯、乙腈溶液中的苳含量分别用 HPLC-紫外/荧光检测器(对甲苯,紫外:254 nm;对苳,荧光,激发波长 333 nm,发射波长 390 nm)测定. 色谱柱:Waters Symmetry C18 反相色谱柱(150 mm $\times$ 3.9 mm $\times$ 5 μm);流动相:甲醇:水(8:2);流速:1 mL $\cdot$ min $^{-1}$,进样量 20 μL .

丙酮溶液中的甲苯、苳含量用 GC 测定,石英毛细管柱 HP-5(30 m $\times$ 0.32 mm $\times$ 0.25 μm);载气:高纯氮,99.999%,进样量:1 μL . 甲苯(苳)测定条件

如下,柱压:0.06(0.095) MPa;进样口温度:200(300) $^{\circ}\text{C}$;初始温度 34(70) $^{\circ}\text{C}$,保持 1(0.5) min;升温程序:以 3(30) $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 速度升温至 4(270) $^{\circ}\text{C}$;检测器:FID;检测器温度:250(300) $^{\circ}\text{C}$;氢气流速:17 mL $\cdot$ min $^{-1}$;空气流速 200 mL $\cdot$ min $^{-1}$.

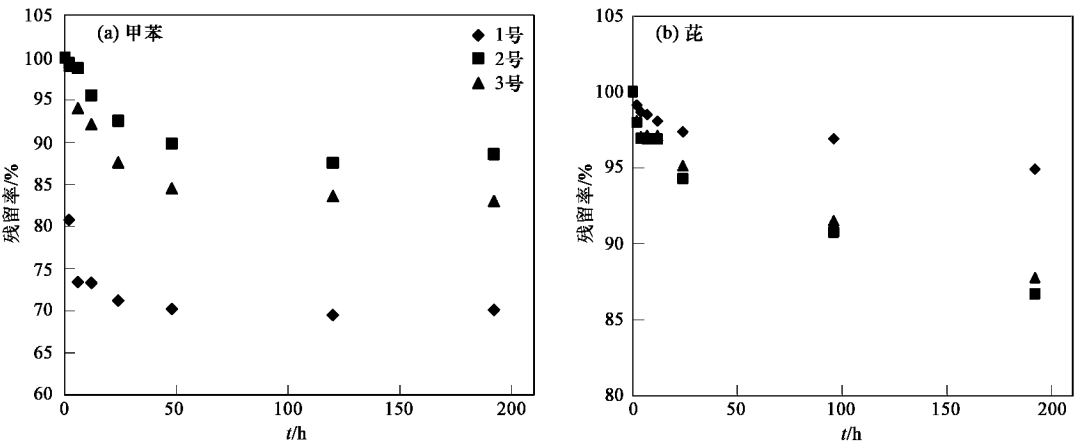
2 结果与讨论

2.1 土壤中芳烃化合物的本底

为排除土壤本身含有甲苯、苳对实验结果的影响,进行了本底溶/逸出实验.用 1.3、1.4 的方法对未染毒土壤进行水、热解吸,未检出甲苯、苳,因此认为土壤本身背景值可以忽略.

2.2 甲苯和苳的水解吸动力学

图 1 是甲苯、苳在 3 种土壤中的水解吸动力学曲线.可以看出,甲苯和苳在 3 种土壤中的解吸动力学行为均表现出明显的两相解吸现象.



图中的数值为两组平行实验的算术平均值

图 1 甲苯、苳在 3 种土壤中的水解吸动力学曲线

Fig.1 Water desorption dynamic curves of sorbed toluene and pyrene in three soils

对于甲苯,解吸刚启动时,土相中甲苯解吸较快,解吸进行 24 h 后,1 号、2 号、3 号土中甲苯解吸率分别达到 28.8%、7.5%、12.4%.随着解吸的进行,解吸速度变慢,48 h 时后基本保持稳定.解吸进行至 192 h 时,土中甲苯解吸率分别为 29.9%、11.4%、17.0%,仅比 48 h 时增加了 0.1%、1.2%、1.7%.

苳的解吸率明显小于甲苯.解吸进行 24 h 时,1 号、2 号、3 号土中苳的解吸率分别为 2.6%、5.7%、4.9%.解吸进行至 192 h,1 号、2 号、3 号土中苳的解吸率仅有 5.1%、13.3%、12.2%.可见不论甲苯还是苳,在一次解吸过程中,一旦吸附在土相

中都较难解吸下来,分子相对较大的苳比甲苯更抗拒解吸.

污染物在土壤中的解吸率与土壤和污染物的性质密切相关.对于苳,解吸基本平衡时,1 号土与 2 号土、1 号土与 3 号土的解吸率均存在显著性差异 ($p < 0.05$),但 2 号土与 3 号土无显著性差异 ($p > 0.05$).有机质含量高(18.9%)的 1 号土壤对苳的滞留能力最强,苳的解吸率最小.有机质含量相对较低的 3 号土(3.5%)和 2 号土(4.1%)的滞留能力较弱,苳解吸率较高.

甲苯在不同土壤中的解吸率的变化规律与苳不同,解吸平衡时 3 种土中甲苯的解吸率两两存在显

著性差异($p < 0.05$). 甲苯在 3 种土壤上的解吸率 1 号 > 3 号 > 2 号,与土壤体系溶解性有机碳(DOC)含量大小顺序一致.这是因为,存在于溶液相的 DOC 对有机污染物的溶解和分配行为具有重要影响,可以提高有机污染物的表观溶解度,降低其吸附^[18,49]. 1 号土壤中高 DOC 含量促进了甲苯的解吸,而 DOC 的影响对芘的解吸没有明显贡献.这是由于 DOC 对有机污染物在土壤中吸附/解吸的影响与有机污染物的性质密切相关.甲苯是小分子,具有较强的亲水性($\lg K_{ow} = 2.69$),更容易结合在具有极性较强的 DOC 上;而芘疏水性较强($\lg K_{ow} = 5.13$),更容易结合在非溶解态的土壤有机质上.王良梅等^[20]用砂壤土作为受试土壤,研究了 DOC 对土壤中菲、芘解吸率的影响,也得到了 DOC 对菲($\lg K_{ow} = 4.57$)的解吸作用强于芘的结果.

综上,由于土壤颗粒的高度不均一性,污染物进入土壤后以不同的结合状态存在,导致解吸动力学

曲线的非线性.结合在土壤中的污染物分化为可快解吸的部分、慢解吸部分以及抗拒解吸的部分^[21].

本研究利用一级二室动力学模型^[22~24] [式(1)]和指数衰减平衡方程^[25] [式(2)]对土壤中甲苯和芘的解吸数据进行拟合.

$$\frac{S_t}{S_0} = F_{rap} \times e^{-k_{rap} \times t} + F_{slow} \times e^{-k_{slow} \times t} \quad (1)$$

式中, S_t 是从解吸开始后的 t 时刻残留在土壤中的污染物的量(μg), S_0 是解吸开始时在有机质上的污染物的量(μg), F_{rap} 和 F_{slow} (%)分别为从快过程和慢过程释放出污染物的百分含量;它们对应解吸过程中的易解吸部分和难解吸部分. k_{rap} 和 k_{slow} (h^{-1})分别为快过程和慢过程解吸速率常数, $k_{slow} \ll k_{rap}$.

$$\text{污染物剩余量 } c = a \exp(-bt^n) \quad (2)$$

式中, a 、 c 最初及 t 时刻的污染物浓度, $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$; b :函数衰减速率常数,即解吸速率常数; t :解吸时间, h ; n :判定曲线形状.对数据的拟合结果列于表 2.

表 2 甲苯、芘在 3 种土壤上的水解吸参数

Table 2 Parameters for water desorption of toluene and pyrene										
化合物	编号	$a/\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$	$F_{rap}/\%$	$F_{slow}/\%$	k_{rap}/h^{-1}	k_{slow}/h^{-1}	$R^2_{(1)}^{1)}$	$b_w^{2)}$	n	$R^2_{(2)}^{3)}$
甲苯	1	1.6×10^3	27.9	72.1	5.7×10^{-1}	2.0×10^{-4}	0.993	0.241	0.09	0.969
	2	1.2×10^3	12.5	88.0	4.0×10^{-2}	1.1×10^{-19}	0.989	0.018	0.40	0.889
	3	1.3×10^3	16.0	84.3	6.4×10^{-2}	7.6×10^{-5}	0.993	0.038	0.33	0.904
芘	1	2.0×10^2	2.4	97.4	1.1×10^{-1}	1.2×10^{-4}	0.984	0.008	0.35	0.961
	2	1.0×10^2	22.0	76.1	4.5×10^{-3}	8.8×10^{-18}	0.980	0.013	0.45	0.988
	3	1.0×10^2	19.1	79.1	4.9×10^{-3}	2.5×10^{-18}	0.981	0.012	0.45	0.988

1) $R^2_{(1)}$:用式(1)拟合所得相关系数的平方;2) b_w :水解吸速率常数;3) $R^2_{(2)}$:用式(2)拟合所得相关系数的平方

甲苯在 3 种土壤的易解吸部分 F_{rap} 的值是 1 号 > 3 号 > 2 号,芘为 2 号 > 3 号 > 1 号,与甲苯和芘在土壤中的解吸率顺序是一致的,可见是快解吸部分的差异决定了总解吸率的差异. F_{rap} 与 b_w 正相关,对于甲苯,相关系数, $R^2 = 0.982$;对于芘, $R^2 = 0.991$.因此, b_w 的差异也反映了总解吸率的差异.

2.3 甲苯和芘的热解吸动力学

图 2 是甲苯、芘经热解吸后在土壤中的残留率随解吸时间变化的曲线.在 250℃时,解吸进行 5 h,甲苯在 1 号、2 号、3 号土壤中的热解吸率分别达到 33.2%、18.7%、23.9%;400℃时分别达到 75.2%、47.9%、57.8%(3 种土 的解吸率数据均存在显著性差异, $p < 0.05$);芘在 250℃时,解吸进行 3 h,3 种土壤中的解吸率分别为 4.1%、9.7%、8.8%;在 400℃时分别达到 8.7%、26.2%、23.0%(1 号与 2 号、1 号与 3 号的解吸率数据存在显著性差异, $p < 0.05$).

可见同一温度下,甲苯或芘在不同土壤中的解吸率不同,这是 3 种土壤的性质不同决定的.甲苯、芘的沸点分别是 110.6℃、403℃,2 个实验温度均超过甲苯沸点,400℃接近芘的沸点,但甲苯或芘并没有从土壤中全部解吸下来,这是因为它们与土壤的结合,限制了其向气相的迁移.

对 3 种土壤在 250℃和 400℃的实验数据用指数衰减方程拟合,所得参数如表 3 所示.

由表 3 可见,在 250℃或 400℃下,甲苯在 3 种土壤的 b_i 值大小是 1 号 > 3 号 > 2 号,芘为 2 号 > 3 号 > 1 号,与甲苯和芘在土壤中的热解吸率顺序是一致的,可见是热解吸速率常数的差异反映了总解吸率的差异.本研究中,不论对甲苯还是芘,3 种土壤在 400℃解吸的 b_i 值均比 250℃时要大,且根据实验所得数据,400℃的解吸率均高于 250℃,这说明温度越高,解吸速率常数越大,土壤中质量衰减得越快.

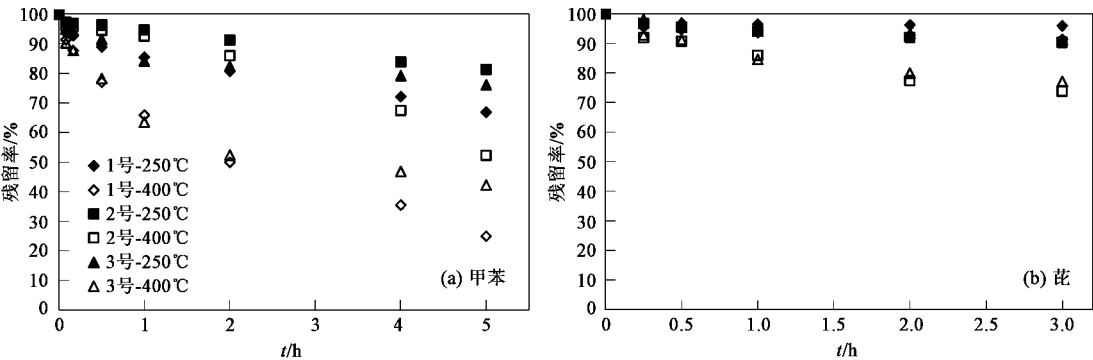


图 2 甲苯、芘在 3 种土壤中的热解吸动力学曲线

Fig.2 Thermal desorption dynamic curves of sorbed toluene and pyrene in three soils

表 3 甲苯、芘在 3 种土壤上的热解吸参数¹⁾

Table 3 Parameters of thermal desorption of toluene and pyrene in three soils

化合物	编号	$a/\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	250℃			400℃		
			b_{t250}	n	R^2	b_{t400}	n	R^2
甲苯	1	600	0.167	0.51	0.988	0.429	0.69	0.997
	2	400	0.064	0.72	0.981	0.084	1.28	0.980
	3	400	0.141	0.41	0.975	0.398	0.51	0.984
芘	1	200	0.036	0.14	0.998	0.066	0.32	0.991
	2	100	0.062	0.44	1.000	0.162	0.54	0.993
	3	100	0.047	0.60	0.999	0.153	0.50	0.993

1) b_{t250} 和 b_{t400} 分别指 250℃和 400℃时的热解吸速率常数

由式(2)可以得到解吸速率对初始染毒浓度的函数:

解吸速率 $= -dc/dt = bnd[(-1/b)\ln(c/a)]^{n-1}Y_n$ (3)

将表 3 参数值代入式(3)中,可以得到不同浓度时的解吸速率,如图 3.

由图 3 可知,除了甲苯-2 号-400℃以外,残留浓度越小,热解吸速率越小,解吸得越慢.在 250℃,热解第 1 h 中,甲苯在 1 号、2 号、3 号土中解吸率分别为 14.56%、5.46%、15.88%,芘的分别为 3.59%、5.97%、4.70%.热解吸进行一段时间之后,由于土壤中甲苯和芘的残留浓度减小,热解吸速

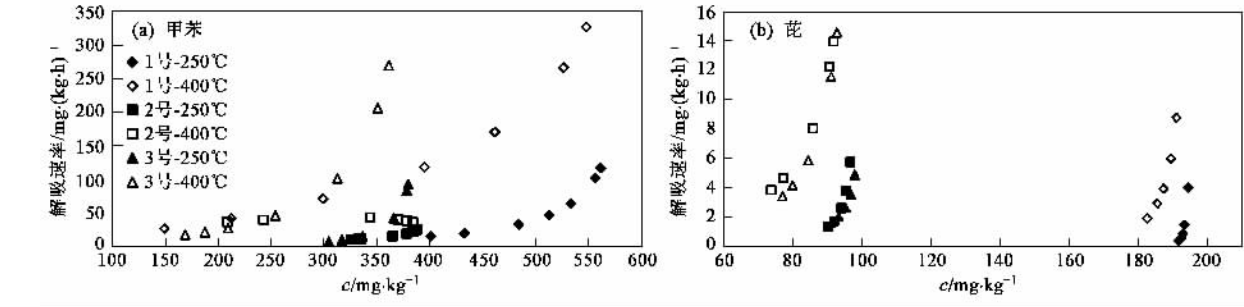


图 3 土壤中的甲苯、芘在不同温度时的热解吸速率曲线

Fig.3 Thermal desorption rate curves of toluene and pyrene in three soils

率也减小,在 250℃,热解最后 1 h 内,甲苯在 1 号、2 号、3 号土中解吸率分别为 5.27%、2.49%、3.13%,芘的分别为 0.24%、1.66%、2.14%,最终土壤中甲苯和芘的量趋于稳定.400℃时亦有同样的规律.这使得芳烃化合物的热解吸动力学曲线呈两

相解吸现象,解吸开始时曲线下落较快,进行一段时间后曲线变缓至稳定.这一趋势与水解吸动力学曲线的趋势是一致的,可以用芳烃化合物在土壤中处于不同的结合状态来解释.Smith 等^[25]对热反应器中的污染土壤进行热解吸处理的研究中也得到了残

留浓度与解吸速率呈正相关的结论. 在同一实验温度下, 对于同一种土, 甲苯与茈在解吸率增加快慢上的差异主要是由这 2 种物质的不同性质决定的.

2.4 水解吸与热解吸的相关关系

由表 2、3 可知, 不论甲苯或茈, 其在 3 种土壤中的

的水解吸速率常数 b_w 和热解吸速率常数 b_{t250} 、 b_{t400} 的值呈正相关. 甲苯在 3 种土中的 b_w 的值 1 号 > 3 号 > 2 号, 250℃ 和 400℃ 时, 甲苯在 3 种土中的 b_t 值大小顺序与之相同. 茈也有同样的规律. 将 2 个污染物一并考虑, b_w 与 b_{t250} 、 b_{t400} 的相关性如表 4 示.

表 4 b_w 与 b_{t250} 、 b_{t400} 的相关关系

项目	250℃		400℃	
	$b_{t250} - b_w$	R^2	$b_{t400} - b_w$	R^2
包含甲苯 1 号点	$b_{t250} = 0.47 b_w + 0.06$	0.643	$b_{t400} = 1.27 b_w + 0.15$	0.541
去掉甲苯 1 号点	$b_{t250} = 3.49 b_w + 0.01$	0.985	$b_{t400} = 10.41 b_w - 0.01$	0.848

由表 4 可得, 去掉甲苯 1 号数据点后, b_w 与 b_{t250} 、 b_{t400} 的相关性较好. 甲苯 1 号数据点的偏离可能是因为 1 号土为配制的花圃土, 含植物残渣较多. 由于它含有较多的亲水 DOM, 使得水解吸时, 大量的甲苯随 DOM 从固相解吸下来, 从而导致根据模型拟合出的 b_w 较大造成的. 对于 2 号、3 号这类自然土壤, 数据点则没有发生偏离.

由于 F_{rap} 与 b_w 正相关, b_w 与 b_t 正相关, 因此 F_{rap} 与 b_t 存在正相关关系. 由于 F_{rap} 可以表征生物可利用性^[22], 因此可以用热解吸速率常数 b_t 表征污染物在土壤中的生物可利用性, 将热解吸手段发展为表征生物可利用性的一种方法.

3 结论

(1) 甲苯和茈在 3 种土壤上的水解吸和热解吸动力学行为均表现出两相解吸现象, 这种现象与土壤的吸附点位密切相关, 也与污染物本身性质相关.

(2) 一级二室动力学模型和指数衰减平衡方程可以较好地拟合水解吸的实验结果, 后者亦可用于热解吸结果的拟合. 易解吸部分 F_{rap} 的大小反映水解吸率的大小, 且与水解吸速率常数 b_w 正相关; 热解吸速率常数 b_t 的大小反映热解吸率的大小.

(3) 对自然土壤, 水解吸速率常数 b_w 与 250℃ 和 400℃ 时的热解吸速率常数 b_{t250} 、 b_{t400} 相关性较好. F_{rap} 与 b_t 有正相关关系, 可以用 b_t 表征污染物在土壤中的生物可利用性, 将热解吸手段作为表征生物可利用性的一种方法.

参考文献:

[1] Alexander M. Aging, bioavailability, and overestimation of risk from environmental pollutants[J]. Environ Sci Technol, 2000, 34(20): 4259-265.

[2] Yu Y L, Wu X M, Li S N, et al. An exploration of the relationship between adsorption and bioavailability of pesticides in soil to earthworm[J]. Environ Pollut, 2006, 141(3): 428-433.

[3] 吴文伶, 孙红文. 菲在沉积物上的吸附-解吸研究[J]. 环境科学, 2009, 30(4): 1133-1138.

[4] 刘振宇, 郭会琴, 何欢, 等. 苯噻草胺在土壤中的吸附与解吸行为研究[J]. 环境科学, 2009, 30(6): 1756-1761.

[5] Nilsson T, Sporting S, Sjörlund E. Selective supercritical fluid extraction to estimate the fraction of PCB that is bioavailable to a benthic or organism in a naturally contaminated sediment[J]. Chemosphere, 2003, 53(8): 1049-1052.

[6] Kreitinger J P, Rivera A Q, Neuhauser E F, et al. Supercritical carbon dioxide extraction as a predictor of polycyclic aromatic hydrocarbon bioaccumulation and toxicity by earthworms in manufactured-gas plant site soils[J]. Environ Toxicol Chem, 2007, 26(9): 1809-1817.

[7] Sun H W, Wang C P, Huo C, et al. Semipermeable membrane device-assisted desorption of pyrene from soils and its relationship to bioavailability[J]. Environ Toxicol Chem, 2008, 27(1): 103-111.

[8] Lu Y B, Wang Z J. Accumulation of organochlorinated pesticides by triolein-containing semipermeable membrane device(triolein-SPMD) and rainbow trout[J]. Water Res, 2003, 37(10): 2419-2425.

[9] Trimble A T, You J, Lydy J M. Bioavailability of PCBs from field-collected sediments: Application of Tenax extraction and matrix-SPME techniques[J]. Chemosphere, 2008, 71(2): 337-344.

[10] Cal A D L, Eljarrat E, Grotenhuis T, et al. Tenax extraction as a tool to evaluate the availability of polybrominated diphenyl ethers, DDT, and DDT metabolites in sediments[J]. Environ Toxicol Chem, 2008, 27(6): 1250-1256.

[11] Abu A, Smith S. Assessing sequestration of selected polycyclic aromatic hydrocarbons by use of adsorption modeling and temperature-programmed desorption[J]. Environ Sci Technol, 2005, 39(19): 7585-7591.

[12] Lee J K, Park D, Kim B. Remediation of petroleum-contaminated soils by fluidized thermal desorption[J]. Waste Manag, 1998, 18: 503-507.

[13] Chang T C, Yen J H. On-site mercury-contaminated soil remediation by using thermal desorption technology[J]. J Hazard Mater, 2006,

- 128(2-3):208-217.
- [14] Thorsten S, Jochen W, Stefan M. Thermal desorption/pyrolysis coupled with photoionization time-of-flight mass spectrometry for the analysis of molecular organic compounds and oligomeric and polymeric fractions in urban particulate matter[J]. *Anal Chem*, 2006, **78**: 5354-5361.
- [15] Pierre F, Patrick L. Rapid contamination screening of river sediments by flash pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry (PyGC-MS) and thermodesorption GC-MS (TdGC-MS) [J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2000, **57**: 187-202.
- [16] 李俊国,孙红文. 芘在土壤中的长期吸附和解吸行为[J]. *环境科学*, 2006, **27**(1): 165-170.
- [17] 张天龙,史瑾. 检测室内空气中苯和 TVOC 方法条件的实验研究[J]. *中国建材科技* 2004, **13**(2): 32-36.
- [18] 吴文铸,占新华,周立祥. 水溶性有机物对土壤吸附-解吸非的影响[J]. *环境科学* 2007, **28**(2): 267-271.
- [19] Gao Y Z, Xiong W, Ling W T, *et al.* Impact of exotic and inherent dissolved organic matter on sorption of phenanthrene by soils[J]. *J Hazard Mater*, 2007, **140**(1-2): 138-144.
- [20] 王良梅,孙成,谢学群. 表面活性剂 Tween80 及 DOM 对土壤中菲、芘解吸的影响[J]. *环境科学* 2007, **28**(4): 832-837.
- [21] Sun H W, Li J G. Availability of pyrene in unaged and aged soils to earthworm uptake, butanol extraction, and SFE[J]. *Water Air Soil Pollut*, 2005, **166**: 353-365.
- [22] Cornelissen G, Rigterink H, Ferdinandy M M A, *et al.* Rapidly desorbing fractions of PAHs in contaminated sediments as a predictor of the extent of bioremediation[J]. *Environ Sci Technol*, 1998, **32**(7): 966-970.
- [23] Birdwell J, Cook R L, Thibodeaux L J. Desorption kinetics of hydrophobic organic chemicals from sediment to water: a review of data and models[J]. *Environ Toxicol Chem*, 2007, **26**(3): 424-434.
- [24] Cornelissen G, Noort P C M V, Govers H A J. Desorption kinetics of chlorobenzenes, polycyclic aromatic hydrocarbons, and polychlorinated biphenyls: sediment extraction with Tenax and effects of contact time and solute hydrophobicity[J]. *Environ Toxicol Chem*, 1997, **16**(7): 1351-1357.
- [25] Smith M T, Berruti F, Mehrotra A K. Thermal desorption treatment of contaminated soils in a novel batch thermal reactor[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2001, **40**(23): 5421-5430.